

Brevet N° 75379  
 du 12.7.1976  
 Titre délivré 8 FEV. 1978



Monsieur le Ministre de l'Economie Nationale  
 Service de la Propriété Industrielle,  
 LUXEMBOURG

# ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~

## CERTIFICAT D'ADDITION

### I. Requête

Société Anonyme dite: L'OREAL, 14, rue Royale, F-75008 Paris, (1)  
 représenté par Waxweiler Jean, 21, Allée Scheffer, Luxembourg,  
 agissant en qualité de mandataire (2)

dépose ce douze juillet mil neuf cent soixante-seize (3)  
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Economie Nationale, à Luxembourg:

1. la présente requête pour l'obtention d'un ~~XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX~~  
 certificat d'addition au brevet no. 74707 du 6.4.1976 concernant: (4)

"Nouveaux-copolymères de N-alkyl-acrylamide ou méthacrylamide,  
 leur procédé de préparation et leurs utilisations en  
 cosmétique".

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont):  
 Mahieu Claude, 90, Avenue de Villiers- Paris 17ème, France (5)  
 Papantoniou Christos, 12, Avenue Questroy-Epinay S/Seine, France.

2. la délégation de pouvoir, datée de Paris le 2.7.76  
 3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. / planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
 douze juillet mil neuf cent soixante-seize

le revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) déposée(s) en (7) /

le (8)

au nom de (9)  
 est domicilié pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg.

Jean Waxweiler, 21, Allée Scheffer, Luxembourg (10)

solicite la délivrance d'un ~~XXXXXXXXXXXX~~ pour l'objet décrit et représenté dans les annexes  
 sommairement, — avec ajournement de cette délivrance addition 18 mois.

Le mandataire

*[Signature]*

### Certificat d'addition

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale,  
 Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du:

12.7.76

Pr. le Ministre de l'Economie Nationale,

P. d.  
 Le Chef du Service de la Propriété Industrielle,

à 15.00 heures



A 63707

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a lieu, représenté par — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) adresse nationale — (10) adressé — (11) à, 12 ou 18 mois.

26 JUL 1980

Série 185bis

"Polymères N-tertiobutyl acrylamide  
Acide acrylique - méthacrylique"

MEMOIRE DESCRIPTIF DEPOSE  
AU LUXEMBOURG  
A L'APPUI D'UNE DEMANDE DE  
1<sup>o</sup> CERTIFICAT D'ADDITION  
se rattachant à la demande luxembourgeoise  
du 6/4/1976  
No. 74707

Au nom de : Société Anonyme dite : L'OREAL

Pour : "Nouveaux copolymères de N-alkyl acrylamide ou  
méthacrylamide, leur procédé de préparation  
et leurs utilisations en cosmétique"

Invention : Claude MAHIEU et Christos PAPANTONIOU

BSB/ES/31583

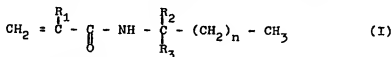
Le brevet auquel se rattache le présent Certificat d'Addition a pour objet à titre de produit industriel nouveau, des copolymères utilisables en particulier en cosmétique pour la réalisation de laques et de lotions de mises en plis ou pour la réalisation de vernis à ongles.

Les copolymères selon le brevet principal permettent de conférer aux laques et lotions de mises en plis, d'excellentes propriétés et notamment une bonne tenue de la coiffure.

Dans les vernis à ongles, les copolymères permettent d'apporter une plus grande brillance, une bonne résistance et une excellente adhérence du film déposé sur les ongles.

Le présent Certificat d'Addition a pour objet un perfectionnement ou une variante au brevet principal et notamment des terpolymères, résultant de la copolymérisation :

(a) d'au moins un monomère insoluble dans l'eau de formule :

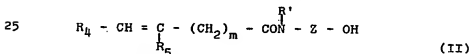


dans laquelle :

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle,

et  $n$  est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus,

(b) d'au moins un monomère soluble dans l'eau de formule :



dans laquelle :

$\text{R}'$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{Z}$  représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitués ou non par une ou deux fonctions hydroxyméthyles,

et  $m$  est 0 ou 1

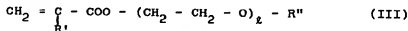
si  $m = 0$ ,  $\text{R}_4$  est soit un atome d'hydrogène soit le radical -  $\text{COR}_6$

$\text{R}_6$  étant - OH ou le radical - NH -  $\text{R}_7$ ,

$\text{R}_7$  étant un atome d'hydrogène ou le radical - Z - OH,

et  $\text{R}_5$  est un atome d'hydrogène ou le radical -  $\text{CH}_3$ ,

- si  $m = 1$ ,  $R_4$  est un atome d'hydrogène  
 et  $R_5$  est le radical -  $COR_6$ ,  $R_6$  ayant la  
 même signification que ci-dessus,  
 et (c) d'au moins un autre monomère pris dans le groupe cons-  
 titué par : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride  
 maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylates et méthacrylates  
 de formule :



- 10 dans laquelle :  $R'$  représente un atome d'hydrogène ou un radical  
 méthyle,  $l$  est 3 ou 4 et  $R''$  est un radical méthyle ou éthyle.

Dans la formule (II) ci-dessus, le radical  $Z$  est de préfé-  
 rence pris dans le groupe constitué par :

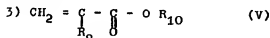
- $CH_2$  -, -  $(CH_2)_2$  -, -  $CH(C_2H_5) - CH_2$  -,  
 15 -  $C(CH_3)_2 - CH_2$  -, -  $C(CH_2OH)_2 - CH_2$  -,  
 -  $C(CH_3)_2 - CH_2 - CH(CH_3)$  -, et  
 -  $C(CH_3)(CH_2OH) - CH_2$  -.

- Selon une autre forme de réalisation, les copolymères selon  
 l'invention sont des tétra-, penta- ou polymères supérieures qui  
 20 résultent de la copolymérisation de plus d'un monomère de for-  
 mule (I) et/ou de plus d'un monomère de formule (II) et/ou de  
 plus d'un monomère du troisième groupe (c) ci-dessus.

- Selon une autre variante de l'invention, les copolymères  
 résultent de la copolymérisation d'un monomère de formule (I),  
 25 d'un monomère de formule (II), d'un monomère du groupe (c) et  
 d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

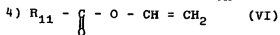
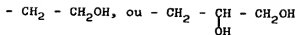
- 1) le styrène  
 2)  $CH_2 = \underset{R_8}{C} - CN \quad (IV)$

- 30 dans laquelle :  
 $R_8$  représente un atome d'hydrogène ou un radical  
 méthyle.



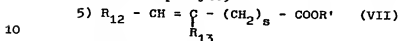
- 35 dans laquelle :  
 $R_9$  représente un atome d'hydrogène ou un radical  
 méthyle et  $R_{10}$  représente un radical alkyle linéaire  
 ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un  
 radical -  $(CH_2)_2 N(CH_3)_2$ , un radical

40



5 dans laquelle :

$R_{11}$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, ou un radical phényle,

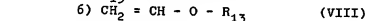


10 dans laquelle :

$R'$  est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

et  $s$  est 0 ou 1.

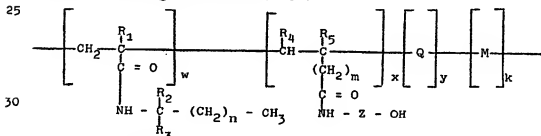
15 Si  $s = 0$ ,  $R_{12}$  représente le radical -  $COOR'$ ,  
et  $R_{13}$  représente un atome d'hydrogène,  
Si  $s = 1$ ,  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène,  
et  $R_{13}$  représente le radical -  $COOR'$ ,



20 dans laquelle :

$R_{13}$  représente un radical alkyle saturé linéaire ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone.

Les copolymères selon l'invention peuvent être représentés par la formule générale suivante :



30 dans laquelle :

les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ ,  $n$ ,  $m$  et  $Z$  ont les significations données ci-dessus pour les formules I et II,  $w$  correspond à 5 à 90 % en poids,  $x$  correspond à 5 à 90 % en poids,  $y$  correspond à 5 à 50 % en poids et  $k$  correspond à 0 à 50 % en poids,  $Q$  représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylates et méthacrylates de formule III ci-dessus et  $M$  représente au moins

40 BSB/ES/31583

un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène et les monomères de formules IV à VIII ci-dessus.

Parmi les monomères de formule (I) on peut en particulier citer : la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, la  
5 N-décyl acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) propyl-17 acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) butyl-17 acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) pentyl-17 acrylamide, ainsi que les méthacrylamides correspondantes.

Parmi les monomères de formule (II) on peut en particulier  
10 citer : la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 méthacrylamide, l'acide N-hydroxyméthyl maléamique, la N-hydroxyméthyl maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide,  
15 la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl7 acrylamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl7 méthacrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17 acrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17 méthacrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl7 acrylamide, la N-tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl7 méthacrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl7 acrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl7 méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 N-méthyl acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 N-méthyl méthacrylamide, la N-bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl7 acrylamide, et la N-bis  
20 (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl7 méthacrylamide.

Parmi les monomères de formule (III), on peut en particulier citer les acrylates et méthacrylates d'a-méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

Parmi les monomères de formule (IV) on peut en particulier  
30 citer : l'acrylonitrile ainsi que le méthacrylonitrile.

Parmi les monomères de formule (V) on peut en particulier citer : les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de  
35 N,N diméthyl amino-2 éthyle.

Parmi les monomères de formule (VI) on peut en particulier citer : l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néoheptanoate de vinyle, le néooctanoate de  
40 vinyle, le néodécanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4  
BSB/ES/31583

valérate de vinyle l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle et le benzoate de vinyle.

Parmi les monomères de formule (VII) on peut en particulier citer : le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle, l'itaconate de diméthyle ainsi que l'itaconate de diéthyle.

Parmi les monomères de formule (VIII) on peut citer le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, l'octyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.

10 Les copolymères selon l'invention ont de préférence un poids moléculaire compris entre 2000 et 500.000 et plus particulièrement un poids moléculaire compris entre 2000 et 200.000.

Dans une forme particulière de réalisation, les copolymères selon l'invention sont réticulés avec un agent de réticulation  
15 dans une proportion comprise entre 0,01 et 2 % en poids par rapport au poids total des monomères mis à réagir.

Parmi les différents agents de réticulation pouvant être utilisés, on peut en particulier citer : le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diallyléther, le tétra allyloxyéthane, le  
20 diméthacrylate de l'éthylène glycol et le diacrylate de l'éthylène glycol.

Selon une forme particulière de réalisation, lorsque le radical  $R_1$  représente une fonction acide carboxylique libre, ou lorsque le radical Q représente un motif d'acide acrylique ou  
25 méthacrylique ou un motif d'anhydride maléique, ces fonctions peuvent être neutralisées avec au moins une base organique telle que la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, les isopropanolamines telles que la triisopropanolamine, la morpholine ainsi que certains aminoalcools tels que l'amino-2  
30 méthyl-2 propanol et l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3.

La neutralisation est en général réalisée dans une proportion comprise entre 10 et 150 %.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation des copolymères tels que décrits ci-dessus.

35 Ces copolymères peuvent être préparés par copolymérisation en solution dans un solvant organique tel que : les alcools, les esters, les cétones ou les hydrocarbures.

Parmi ces solvants, on peut en particulier citer : le méthanol, l'isopropanol, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'éthyl méthyl  
40 cétone, le benzène, etc...

BSB/ES/31583

La copolymérisation peut également avoir lieu en suspension ou en émulsion dans un solvant inerte tel que l'eau.

La copolymérisation peut également avoir lieu en masse.

- 5 Ces polymérisations peuvent être effectuées en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, l'azo-bis-isobutyronitrile, l'eau oxygénée, les divers couples d'oxydoréduction tels que :  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_2$  etc...

- 10 La concentration en catalyseur varie entre 0,2 et 10 % en poids par rapport aux monomères mis à réagir et en fonction du poids moléculaire des copolymères que l'on souhaite obtenir.

La présente invention a en outre pour objet l'utilisation des nouveaux copolymères décrits ci-dessus dans des compositions cosmétiques.

- 15 La présente invention a en particulier pour objet des compositions cosmétiques se présentant sous forme de laques conditionnées ou non sous forme aérosol, de lotions de mises en plis, de compositions traitantes pour la chevelure, de supports de teinture, de shampoings ou encore sous forme de rinses.

- 20 On entend par rinses des compositions qui sont appliquées après lavage de la chevelure.

La concentration en copolymères dans ces différents types de compositions est généralement comprise entre 0,2 à 30 % en poids par rapport au poids total des compositions.

- 25 Les laques aérosols selon l'invention peuvent être réalisées en conditionnant dans une bombe aérosol de 0,2 à 8 % en poids d'un copolymère selon l'invention, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué par un gaz propulseur liquéfié sous pression tel que le  
30 dichlorodifluorométhane, le trichlorofluorométhane, le protoxyde d'azote ou du gaz carbonique ou des mélanges de ceux-ci.

En tant qu'alcool on utilise de préférence l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique.

- 35 Les lotions de mises en plis selon l'invention peuvent être par exemple réalisées en introduisant dans une solution hydroalcoolique ayant un titre de 20 à 66 % en alcool de 0,3 à 0,6 % en poids d'un copolymère selon l'invention.

- Selon une autre forme de réalisation les polymères, et notamment ceux comportant des fonctions méthylolées, peuvent être  
40 introduits dans des compositions sous forme de solutions  
BSB/ES/31583



aqueuses ou hydroalcooliques et peuvent être appliqués sur des cheveux affaiblis ou dégradés de façon à obtenir un renforcement et une meilleure tenue des mises en plis.

Dans ce cas, les compositions sont de préférence appliquées  
5 simultanément avec un catalyseur acide.

Parmi les catalyseurs acides qui peuvent être utilisés on peut en particulier citer : l'acide chlorhydrique, l'acide lactique, ainsi que d'autres acides minéraux ou organiques.

Les copolymères selon l'invention peuvent également être  
10 utilisés pour la réalisation de vernis à ongles et dans ce cas ils permettent de remplacer de façon avantageuse la Santolite et dans certains cas également la nitrocellulose.

Dans cette forme particulière de réalisation les copolymères sont présents dans une proportion comprise entre 2 et 30 % par  
15 rapport au poids total de la composition.

Les différentes compositions telles que décrites ci-dessus peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiques tels que par exemple des parfums, des colorants, des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques, des produits non-  
20 ioniques, des silicones ou d'autres résines cosmétiques.

Dans le but de mieux faire comprendre l'invention on va maintenant décrire à titre d'illustration et sans aucun caractère limitatif divers exemples de préparation des copolymères ainsi que différents exemples de compositions à base de ceux-ci.

25

EXEMPLES DE PREPARATION DE COPOLYMERES

EXEMPLE I

- 5 Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur mécanique d'un tube adducteur d'azote, d'un thermomètre et d'un réfrigérant on introduit 200 g d'éthanol, 50 g de N-tertiobutylacrylamide, 40 g de N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-1<sup>7</sup> acrylamide et 10 g d'acide acrylique. Puis on introduit dans le mélange réactionnel 1 g d'azo-bis-isobutyronitrile. Le mélange réactionnel est chauffé à 80°C pendant 8 heures à l'aide d'un appareil thermostaté puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante.

La solution est alors versée goutte à goutte dans un récipient contenant de l'acétate d'éthyle. Le polymère précipité est ensuite filtré et séché sous pression réduite.

Indice d'acide : 55,8

Viscosité : 2,39 cPo (en solution à 5 % dans le DMF (diméthylformamide) à 34,6°C).

EXEMPLE II

- 20 Selon le procédé décrit à l'exemple I ci-dessus on polymérise :

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| N-tertiobutylacrylamide.....   | 45 g |
| N-hydroxyméthylacrylamide..... | 20 g |
| Acide acrylique.....           | 5 g  |
| 25 N-vinylpyrrolidone.....     | 30 g |
| Azo-bis-isobutyronitrile.....  | 1 g  |

Viscosité : 2,52 cPo

Indice d'acide : 27

EXEMPLE III

- 30 Selon le procédé décrit à l'exemple I ci-dessus on polymérise :

|  |      |
|--|------|
| N-tertiobutylacrylamide.....                                   | 50 g |
| N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-1 <sup>7</sup> acrylamide.. | 40 g |
| Acide méthacrylique.....                                       | 10 g |
| 35 Azo-bis-isobutyronitrile.....                               | 1 g  |

Indice d'acide : 71,3

Viscosité : 2,5 cPo (en solution à 5 % dans le DMF à 34,6°C).

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE A

- 5 On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

|   |       |
|---|-------|
| Polymère préparé selon l'exemple I.....           | 2 g   |
| Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p. neutralisation |       |
| Parfum.....                                       | 0,1 g |
| 10 Alcool éthylique.....                          | 45 g  |
| Eau q.s.p.....                                    | 100 g |

Cette lotion de mise en plis appliquée de façon conventionnelle permet de conférer aux cheveux un aspect brillant et une excellente tenue dans le temps.

15 EXEMPLE B

- On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

|   |       |
|---|-------|
| Polymère préparé selon l'exemple II.....          | 3,5 g |
| Amino-2 méthyl-2 propanol-1 q.s.p. neutralisation |       |
| 20 Parfum.....                                    | 0,1 g |
| Colorant suffisant pour teinter la lotion.....    | 0,2 g |
| Alcool isopropylique.....                         | 40 g  |
| Eau q.s.p.....                                    | 100 g |

- Après imprégnation des cheveux à l'aide de la lotion ci-dessus, on enroule les cheveux sur des rouleaux de mises en plis ayant un diamètre de 15 à 30 mm et on sèche les cheveux par apport extérieur de chaleur. Après enlèvement des rouleaux on obtient une excellente mise en plis ayant une très bonne tenue dans le temps.

30 EXEMPLE C

- On prépare selon l'invention une lotion de mise en plis en procédant au mélange des ingrédients suivants :

|  |       |
|--|-------|
| Polymère préparé selon l'exemple III.....              | 2 g   |
| Amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 q.s.p. neutralisation |       |
| 35 Parfum.....   | 0,1 g |
| Alcool éthylique.....                                  | 45 g  |
| Eau q.s.p.....   | 100 g |

EXEMPLE D

- 40 On prépare selon l'invention une laque pour cheveux en procédant au mélange des ingrédients suivants :

BSB/ES/31583

Polymère obtenu selon l'exemple II..... 6,5 g  
Diéthanolamine q.s.p. neutralisation  
Parfum..... 0,2 g  
Ethanol.....100 g

5 25 g de cette solution sont conditionnés dans une bombe  
aérosol avec 45 g de trichlorofluorométhane et 30 g de dichlo-  
rodifluorométhane.

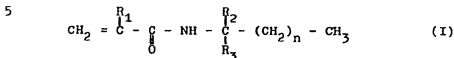
Par pulvérisation de ce mélange sur les cheveux on obtient  
une bonne fixation, le cheveu étant brillant et doux au toucher.

10 Par brossage léger, la résine s'élimine très facilement.

# RE V E N D I C A T I O N S

1. Copolymères caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation :

(a) d'au moins un monomère insoluble dans l'eau de formule :

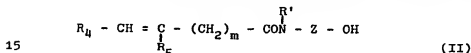


dans laquelle :

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  représentent soit un atome d'hydrogène, soit un radical méthyle,

et  $n$  est 0 ou un nombre entier de 1 à 10 inclus.

(b) d'au moins un monomère soluble dans l'eau de formule :



dans laquelle :

$\text{R}'$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

$\text{Z}$  représente un radical alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, substitué ou non par une ou deux fonctions

hydroxyméthyles,

et  $m$  est 0 ou 1

si  $m = 0$ ,  $\text{R}_4$  est soit un atome d'hydrogène soit le radical -  $\text{COR}_6$

$\text{R}_6$  étant - OH ou le radical -  $\text{NH} - \text{R}_7$ ,

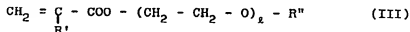
$\text{R}_7$  étant un atome d'hydrogène ou le radical -  $\text{Z} - \text{OH}$ ,

et  $\text{R}_5$  est un atome d'hydrogène ou le radical -  $\text{CH}_3$ ,

si  $m = 1$ ,  $\text{R}_4$  est un atome d'hydrogène, et  $\text{R}_5$  est le radical -  $\text{COR}_6$ ,  $\text{R}_6$  ayant la même signification que ci-dessus,

et (c) d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylates et méthacrylates

de formule :

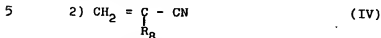


dans laquelle :  $\text{R}'$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,  $x$  est 3 ou 4 et  $\text{R}''$  est un radical méthyle ou éthyle.

BSB/ES/31583

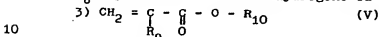
2. Copolymères selon la revendication 1, caractérisés par le fait qu'ils résultent également de la copolymérisation d'au moins un autre monomère pris dans le groupe constitué par :

1) le styrène,



dans laquelle :

$\text{R}_8$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.



dans laquelle :

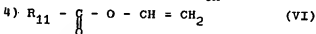
$\text{R}_9$  représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle

et  $\text{R}_{10}$  représente un radical alkyle linéaire ou

ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un

15      radical -  $(\text{CH}_2)_2 \text{N} (\text{CH}_3)_2$  ou un radical

-  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$  ou -  $\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{CH}_2\text{OH}$

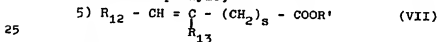


20      dans laquelle :

$\text{R}_{11}$  représente un radical alkyle linéaire ou

ramifié ayant de 1 à 16 atomes de carbone, ou

un radical phényle,



dans laquelle :

$\text{R}'$  est un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes

de carbone,

et  $s$  est 0 ou 1,

30      si  $s = 0$ ,  $\text{R}_{12}$  représente le radical -  $\text{COR}'$ , et

$\text{R}_{13}$  représente un atome d'hydrogène,

si  $s = 1$ ,  $\text{R}_{12}$  représente un atome d'hydrogène, et

$\text{R}_{13}$  représente le radical -  $\text{COOR}'$ ,



35      dans laquelle :

$\text{R}_{13}$  représente un radical alkyle saturé linéaire

ou ramifié ayant de 1 à 17 atomes de carbone.

3. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisés par le fait qu'ils résultent de la copolymérisation de 5 à 95 % en poids de monomères de formule I, de  
40      BSB/ES/31583

5 à 95 % en poids de monomères de formule II et de 5 à 50 % en poids d'au moins un monomère pris dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléique, la N-vinylpyrrolidone et les acrylates et méthacrylates de formule III.

4. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés par le fait que les monomères de formule I sont pris dans le groupe constitué par : la N-tertiobutyl acrylamide, la N-octyl acrylamide, la N-décyl acrylamide, la N-dodécyl acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) propyl-17 acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) butyl-17 acrylamide, la N-(diméthyl-1,1) pentyl-17 acrylamide, les méthacrylamides correspondantes.

5. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés par le fait que les monomères de formule II sont pris dans le groupe constitué par : la N-hydroxyméthyl acrylamide, la N-hydroxyméthyl méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 méthacrylamide, l'acide N-hydroxyméthyl maléamique, la N-hydroxyméthyl maléamide, la N,N'-dihydroxyméthyl maléamide, l'acide N-hydroxyméthyl itaconamique, la N-hydroxyméthyl itaconamide la N,N-dihydroxyméthyl itaconamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl7 acrylamide, la N-(hydroxyméthyl-1) propyl7 méthacrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17 acrylamide, la N-(méthyl-1 hydroxyméthyl-1) éthyl-17 méthacrylamide, la N-(tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl7 acrylamide, la N-(tris (hydroxyméthyl)-1,1,1 méthyl7 méthacrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl7 acrylamide, la N-(hydroxy-3 diméthyl-1,1) butyl7 méthacrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 N-méthyl acrylamide, la N-(hydroxy-2) éthyl7 N-méthyl méthacrylamide, la N-Bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl7 acrylamide, et la N-Bis (hydroxyméthyl)-1,1 éthyl7 méthacrylamide.

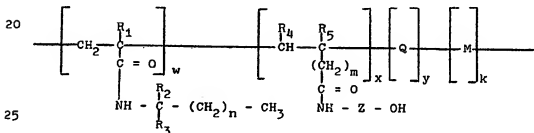
6. Copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés par le fait que les monomères de formule III sont pris dans le groupe constitué par les acrylates et méthacrylates d' $\omega$ -méthyl ou éthyl polyéthylène glycol.

7. Copolymères selon la revendication 2, caractérisés par le fait que les monomères de formules IV à VIII sont pris dans le groupe constitué par : l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ; les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, de butyle, de tertibutyle, d'hexyle, de décyle, BSB/ES/31583

de dodécyle, d'octadécyle, d'hydroxy-2 éthyle et de N,N-diméthyl-amino-2 éthyle ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le pivalate de vinyle, le néoheptanoate de vinyle, le néooctanoate de vinyle, le noédécanoate de vinyle, le tétraméthyl-2,2,4,4 valérate de vinyle, l'isopropyl-2 diméthyl-2,3 butyrate de vinyle et le benzoate de vinyle ; le maléate de diméthyle, le maléate de diéthyle, l'itaconate de diméthyle et l'itaconate de diéthyle ; le méthyl vinyl éther, l'éthyl vinyl éther, le butyl vinyl éther, l'isopropyl vinyl éther, l'octyl vinyl éther, le dodécyl vinyl éther et l'octadécyl vinyl éther.

8. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire compris entre 2000 et 500.000 et de préférence compris entre 2000 et 200.000.

9. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle :

les radicaux  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$ ,  $n$ ,  $m$  et  $z$  ont les significations données ci-dessus pour les formules I et II,  $w$  correspond à 5 à 90 % en poids,  $x$  correspond à 5 à 90 % en poids,  $y$  correspond à 5 à 50 % en poids,  $k$  correspond à 0 à 50 % en poids,  $\text{Q}$  représente un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'anhydride maléïque, la N-vinylpyrrolidone et les acrylates et méthacrylates de formule III et  $\text{M}$  représente au moins un motif d'un monomère pris dans le groupe constitué par le styrène et les monomères de formules IV à VIII ci-dessus.

10. Copolymères selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont réticulés à l'aide d'un agent de réticulation dans une proportion comprise

BSB/ES/31583



entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids total des monomères.

11.Copolymères selon la revendication 10, caractérisés par le fait que l'agent de réticulation est pris dans le groupe  
5 constitué par : le diméthacrylate de diéthylène glycol, le diallyl éther, le tétra allyloxyéthane, le diméthacrylate de l'éthylène glycol et le diacrylate de l'éthylène glycol.

12.Procédé de préparation des copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que les  
10 monomères sont mis à réagir en masse ou dans un solvant approprié en présence d'un catalyseur de polymérisation générateur de radicaux libres.

13.Procédé selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la concentration en catalyseur varie de 0,2 à 10 % en  
15 poids par rapport aux monomères mis à réagir.

14.Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle contient dans un véhicule cosmétique approprié au moins un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou au moins un copolymère obtenu selon l'une quelconque des revendica-  
20 tions 12 et 13.

15.Composition cosmétique selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le copolymère est présent dans une proportion comprise entre 0,2 à 30 %.

16.Composition selon l'une quelconque des revendications 14  
25 et 15, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée dans une bombe aérosol et contient de 0,2 à 8 % en poids de copolymère, de 6 à 30 % et de préférence de 8 à 25 % en poids d'un alcool, le reste étant essentiellement constitué d'un gaz propulseur liquéfié sous pression.

17.Composition selon l'une quelconque des revendications 14  
30 et 15, caractérisée par le fait qu'elle est une solution hydro-alcoolique contenant de 0,3 à 6 % en poids de copolymère et constitue une lotion de mise en plis.

18.Composition selon l'une quelconque des revendications 14  
35 et 15, caractérisée par le fait que le véhicule cosmétique est une base pour vernis à ongles.

19.Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la concentration en copolymère est de préférence comprise entre 2 et 30 %.

40

BSB/ES/31583

20.Composition selon l'une quelconque des revendications  
précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre  
des adjuvants cosmétiques tels que des parfums, des colorants,  
des préservateurs, des plastifiants, des produits cationiques,  
5 des produits non-ioniques, des silicones ou d'autres résines  
cosmétiques.